

УДК 541.64:546.65

Е.В. Юдина, В.П. Смагин

Исследование комплексообразования редкоземельных элементов в растворителях низкой полярности

Соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) люминесцируют в видимой и ближней ИК областях электромагнитного спектра. Интенсивность люминесценции значительно повышается в присутствии сенсбилизаторов. Сенсбилизация обусловлена протеканием процессов обмена энергией электронного возбуждения между неэквивалентными электронными системами доноров(2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин и др.) и акцепторов(4f-электроны РЗЭ). Повышению интенсивности люминесценции способствует также переход от водных растворов к водно-органическим и органическим; принципиально иным состояниям РЗЭ в органическом растворителе.

Известно много публикаций, описывающих состояние и свойства редкоземельных элементов в водных и водно-органических растворах [1, 2], сольватация и комплексообразование РЗЭ в органических растворителях средней и низкой полярности практически не изучены.

В работе приведены результаты исследования сольватации солей редкоземельных элементов на примере соединений неодима (III) в воде и в этилацетате (ЭА), а также комплексообразования ряда РЗЭ с 2,2'-дипиридиллом в этилацетате.

Выбор неодима (III) обусловлен наличием у него в видимой области спектра наиболее ин-

тенсивных среди других РЗЭ, чувствительных к изменению координационной сферы катиона узких полос поглощения. Редкоземельные элементы вводили в раствор в виде хорошо растворимых в растворителях средней и низкой полярности солей трифторуксусной кислоты [3].

Трифторацетаты РЗЭ состава Ln (CF₃COO)₃* 3H₂O, где Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb и Lu, синтезировали по методике [4].

За изменениями в координационной сфере неодима (III) при замене воды на этилацетат наблюдали по изменениям в положении и интенсивности его сверхчувствительных полос поглощения. Наблюдаемые изменения анализировали по методике [5].

Для исследования готовили серии растворов трифторацетата неодима в воде, трифторацетата неодима в этилацетате, трифторацетата неодима в этилацетате с добавлением 2,2'-дипиридила(2,2'- Dip) и записывали спектры поглощения на спектрофотометре SPECORD UV VIS в диапазоне 330–800 нм относительно воды и этилацетата соответственно. Полученные результаты приведены в таблицах 1, 2, 3. На рисунке 1 показаны зависимости интенсивности поглощения сверхчувствительного перехода (СЧП)

Таблица 1

Значения относительных интенсивностей сигналов и молярные коэффициенты поглощения при четырех длинах волн для системы: Nd(CF₃COO)₃ : H₂O

Толщина кюветы l, см	C _{Nd} ·10 ³ , моль/л	I ₁ λ=354нм, отн ед	ε ₁	I ₂ λ=522нм, отн ед	ε ₂	I ₃ λ=575нм, отн ед	ε ₃	I ₄ λ=738нм, отн ед	ε ₄
5,0	1,00	2,50	5,38	2,00	4,30	3,40	7,32	3,00	6,46
5,0	3,00	6,80	4,88	6,20	4,45	10,0	7,18	10,0	7,18
5,0	5,00	10,0	4,31	10,0	4,31	16,0	6,89	16,5	7,11
5,0	10,0	19,4	4,18	19,8	4,26	32,4	6,98	33,0	7,11
ε			4,69		4,33		7,09		6,96

Таблица 2

Значения относительных интенсивностей сигналов и молярные коэффициенты поглощения при четырех длинах волн для системы:Nd(CF₃COO)₃ : ЭА

Толщина кюветы l, см	C _{Nd} ·10 ³ , моль/л	I ₁ λ=356 нм, отн. ед	ε ₁	I ₂ λ=524 нм, отн. ед	ε ₂	I ₃ λ=580 нм, отн. ед	ε ₃	I ₄ λ=746 нм, отн. ед	ε ₄
5,0	1,00	1,00	2,16	1,50	3,24	4,70	10,1	3,00	6,46
5,0	5,00	6,80	2,93	7,50	3,23	22,8	9,82	14,5	6,25
5,0	10,0	15,0	3,23	16,5	3,55	49,2	10,6	30,4	6,55
5,0	30,0	47,5	3,41	51,5	3,70	130	9,33	91,5	6,57
1,0	50,0	15,5	3,34	16,2	3,49	47,0	10,1	31,0	6,68
1,0	60,0	17,8	3,20	19,8	3,55	56,8	10,2	37,5	6,73
ε			3,04		3,46		10,0		6,54

Значения относительных интенсивностей сигналов и молярные коэффициенты поглощения при четырех длинах волн для системы: $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3 : 2,2'\text{-Dip} : \text{ЭА}$.

Соотношение $\text{Nd} : 2,2'\text{-Dip}$	$C_{\text{Nd}} \cdot 10^3$, моль/л	I_1 $\lambda_1=356$ нм, отн. ед	ϵ_1	I_2 $\lambda_2=524$ нм, отн. ед	ϵ_2	I_3 $\lambda_3=580$ нм, отн. ед	ϵ_3	I_4 $\lambda_4=746$ нм, отн.ед	ϵ_4
5 : 1	5,00	7,00	3,02	7,90	3,40	24,0	10,3	15,0	6,46
6 : 1	6,00	8,60	3,09	9,80	3,52	29,2	10,5	17,8	6,39
7 : 1	7,00	10,0	3,08	11,2	3,45	34,3	10,6	21,0	6,46
8 : 1	8,00	11,0	2,96	12,2	3,29	39,0	10,5	23,5	6,33
9 : 1	9,00	12,8	3,06	14,1	3,37	43,4	10,4	27,0	6,46
10 : 1	10,0	14,8	3,19	16,5	3,55	49,2	10,6	30,4	6,55
15 : 1	15,0	23,0	3,30	25,0	3,59	72,4	10,4	45,8	6,58
$\bar{\epsilon}$			3,10		3,45		10,5		6,46

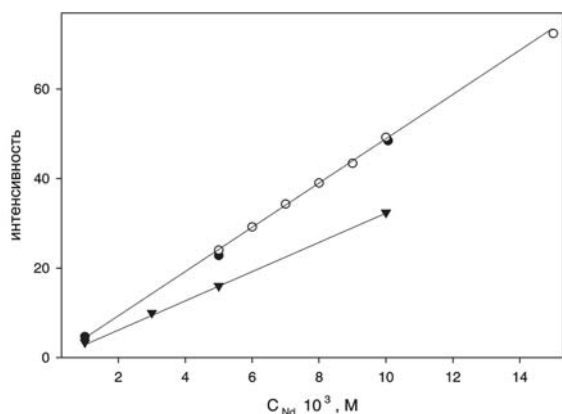


Рис. 1. Зависимость интенсивности поглощения СЧП Nd(III) от концентрации при 580 нм для систем: • – $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3 : \text{ЭА}$, о – $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3 : 2,2'\text{-Dip} : \text{ЭА}$ и при 575 нм для системы: – $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3 : \text{H}_2\text{O}$

неодима (III) от его концентрации при 575 нм для системы $(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{Nd} : \text{H}_2\text{O}$ и при 580 нм для систем $(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{Nd} : \text{ЭА}$ и $(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{Nd} : 2,2'\text{-Dip} : \text{ЭА}$. Замена воды на этилацетат приводит к перераспределению интенсивностей полос поглощения неодима (III) и смещению их максимумов в сторону больших длин волн на 2–6 нм; эта разность увеличивается при увеличении длины волны перехода. Авторы работ [5, 6] аналогичное поведение полос поглощения объяснили увеличением доли ковалентности связи металл – лиганд в органическом растворителе. В подтверждение этого по методике [5] рассчитали длины связей неодим–кислород в воде и в этилацетате. Для расчета использовали положение максимума СЧП-перехода неодима ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$.

$$R_{\text{Nd-O}} = 2,778 \cdot \nu({}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}) \cdot 10^{-4} = 4,000$$

1. Система Nd(III): H_2O

$$\lambda = 428,9 \text{ нм} = 23314 \text{ см}^{-1}, R_{\text{Nd-O}} = 2,48 \text{ \AA}$$

2 Система Nd(III): ЭА

$$\lambda = 430,4 \text{ нм} = 23233 \text{ см}^{-1}, R_{\text{Nd-O}} = 2,45 \text{ \AA}$$

Расчет показывает, что замена воды этилацетатом сопровождается уменьшением длины связи Nd(III) – O и подтверждает увеличение доли ковалентности связи металл–кислород. Наблюдаемые в спектрах изменения, вероятно, обусловлены перестройкой координационной сферы неодима (III). Согласно работе [2] в водных растворах трифторацетаты РЗЭ практически полностью диссоциированы. Ближнее окружение ионов редкоземельных элементов (РЗИ) составляют молекулы воды, незначительный вклад вносят трифторацетат-ионы. Постепенная замена воды полярным органическим растворителем, например ацетоном приводит к увеличению вклада трифторацетат-ионов в координацию РЗИ [1], в большей степени влияние трифторацетат-ионов проявляется при замене воды растворителем низкой полярности, каким является этилацетат. При добавлении 2,2'-дипиридила в раствор трифторацетата неодима в этилацетате изменений в положении и интенсивности полос поглощения неодима не выявлено. Это, вероятно, указывает на отсутствие значительного влияния 2,2'-дипиридила на f-электроны РЗЭ и подтверждает стабильность сформировавшегося в растворе этилацетата лигандного окружения неодима.

При исследовании спектров растворов 2,2'-дипиридила в этилацетате обнаружено, что в интервале 250–300 нм 2,2'-дипиридил имеет хорошо проявляющуюся полосу поглощения с максимумом ~282 нм. Поглощение этилацетата и трифторацетатов РЗЭ в этой области незначительно. В спектрах растворов 2,2'-дипиридила в присутствии трифторацетатов РЗЭ появляется полоса поглощения комплекса в области 300 нм. Увеличение концентрации металла в си-

Константы устойчивости и молярные коэффициенты поглощения ($\lambda = 307$) комплексов трифторацетатов лантанидов с 2,2'-дипиридиллом, $Sr = 0.03$.

T, K		La	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu
	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	1,12	1,55	1,98	2,11	1,57	1,92	1,69	1,84	1,81	2,20	2,07
298	$K \cdot 10^{-2}$	3,24	6,38	5,21	5,70	13,7	5,07	9,72	7,32	8,36	4,31	4,77
	lg K	2,51	2,80	2,72	2,75	3,14	2,70	2,99	2,86	2,92	2,63	2,68
303	$K \cdot 10^{-2}$	3,02	6,25	4,97	5,57	10,9	4,24	6,53	6,42	5,79	4,23	4,77
	lg K	2,48	2,80	2,70	2,75	3,04	2,63	2,81	2,81	2,76	2,63	2,68
308	$K \cdot 10^{-2}$	2,86	5,32	4,69	5,30	---	3,49	---	---	---	3,70	3,25
	lg K	2,46	2,72	2,67	2,72	---	2,54	---	---	---	2,57	2,51
313	$K \cdot 10^{-2}$	2,32	4,80	4,21	4,63	8,18	3,00	4,40	4,21	3,97	3,06	3,23
	lg K	2,37	2,68	2,62	2,66	2,91	2,48	2,64	2,62	2,60	2,48	2,51
318	$K \cdot 10^{-2}$	2,27	4,32	3,69	4,23	---	2,61	---	---	---	3,00	2,78
	lg K	2,36	2,63	2,57	2,63	---	2,42	---	---	---	2,48	2,44
323	$K \cdot 10^{-2}$	2,13	4,15	3,49	3,99	6,87	2,29	2,62	3,56	2,07	2,44	2,44
	lg K	2,33	2,62	2,54	2,60	2,84	2,36	2,42	2,55	2,31	2,39	2,39

стеме приводит к уменьшению поглощения в области несвязанного 2,2'-дипиридила и повышению интенсивности поглощения комплекса. В спектре наблюдается одна изобестическая точка. Таким образом, образование в растворе комплексного соединения зарегистрировано по изменению полосы поглощения 2,2'-дипиридила.

Состав комплексных соединений ряда РЗЭ с 2,2'-дипиридиллом определяли методом изомолярных серий. Из исходных растворов трифторацетатов РЗЭ и 2,2'-дипиридила в этилацетате с концентрацией $5,00 \cdot 10^{-4}$ моль/литр готовили изомолярные серии с соотношением $Ln(III):2,2'-Dip$ от 9:1 до 1:9. При длине волны 309 нм и температуре 25 °С измеряли оптические плотности растворов относительно растворителя. Получили типичные зависимости оптической плотности от соотношения компонентов (рис. 2). Зависимости имеют по одной экстремальной точке при эквимолярном соотношении компонентов, что указы-

вает на образование в системах комплексных соединений состава 1:1.

Устойчивость образующихся комплексов оценена по методу Бенеша-Гильдебранда [7]. Готовили растворы солей в этилацетате с постоянной концентрацией 2,2'-дипиридила, равной $5,00 \cdot 10^{-5}$ моль/литр, и переменной концентрацией трифторацетатов РЗЭ. Соотношение $Ln(III):2,2'-Dip$ изменяли от 20:1 до 100:1. Записали спектры растворов в диапазоне 250–350 нм. Полученные спектры типичны. В дальнейшем растворы фотометрировали при длине волны 307 нм при различной температуре.

Построены зависимости $\frac{C_d \cdot \ell}{A} = f\left(\frac{1}{C_{Ln}}\right)$. Для комплексов состава 1:1 зависимости линейны, например, для системы $Gd(III) : 2,2'-Dip : этилацетат$ (рис. 3). Оценены молярные коэффици-

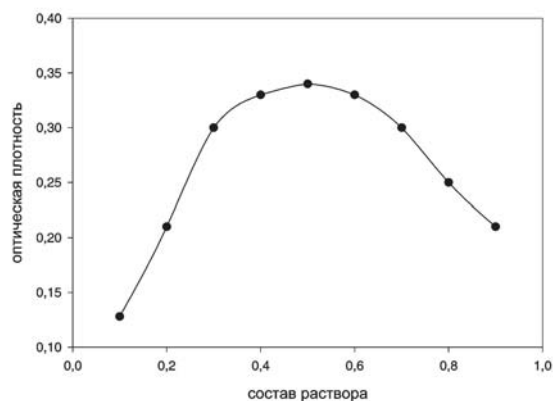


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от соотношения компонентов для комплекса трифторацетата тербия (III) с 2,2'-дипиридиллом

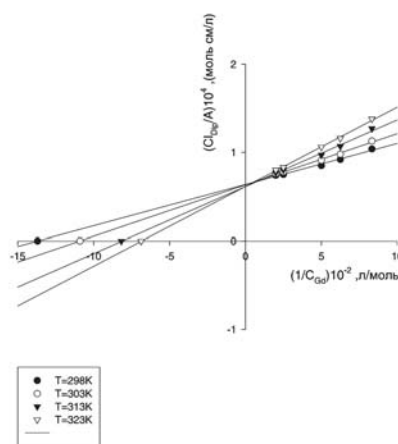


Рис. 3. Зависимость $\frac{C_{Dip} \cdot \ell}{A_{307}} = f\left(\frac{1}{C_{Gd^{3+}}}\right)$ для комплекса трифторацетата гадолиния(III) с 2,2'-дипиридиллом при различной температуре

циенты поглощения (307 нм) и константы устойчивости комплексов Ln(III): 2,2'-Dip, где Ln - La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb и Lu (табл. 4). В ряду РЗЭ с увеличением порядкового номера элементов константы устойчивости комплексных соединений изменяются немонотонно (рис. 4). Полученные зависимости аналогичны приведенным в работе [8]. На «малую периодичность», заключающуюся в сходстве изменения констант в цериевой и иттриевой подгруппах лантанидного ряда, накладывается дополнительная периодичность, проявляющаяся в повторении особенностей в пределах каждой из подгрупп, названная Пеппардом тетрад-эффектом. Среди причин, с различной степенью вероятности вызывающих периодическое отклонение на кривых изменения физико-химических свойств лантанидных соединений, называют следующие: экстрастабилизацию в кристаллическом поле, электростатическое взаимодействие электронов в незамкнутых атомных оболочках и др. [8]. Все они обусловлены особенностями электронного строения РЗЭ.

Оценена термодинамическая вероятность протекания рассматриваемых реакций. Для этого исследована зависимость устойчивости комплексов от температуры [9]. С ростом температуры устойчивость комплексных соединений понижается, периодичность в изменении констант воспроизводится (рис. 4). Исходя из полученных значений констант устойчивости оценена величина энергии Гиббса процесса комплексообразования $\Delta G^{\circ}_T = -RT \ln K_a$. Зависимость величины ΔG°_{298} от порядкового номера РЗЭ приведена на рисунке 5.

Используя уравнение изохоры $\ln K_a = \ln B - \Delta H/R(1/T)$ для реакции, протекающей в неидеальном растворе, приближенно считая, что в выбранном температурном интервале тепловой эффект не зависит от температуры, графически

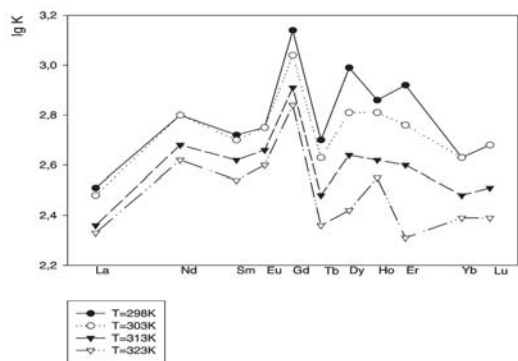


Рис. 4. Зависимости величин логарифмов констант устойчивости комплексов от природы комплексообразователя

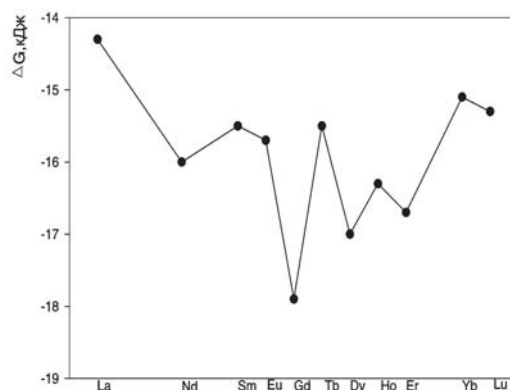


Рис. 5. Зависимость величины энергии Гиббса реакции комплексообразования от природы комплексообразователя

оценили величины тепловых эффектов реакций комплексообразования [9]. Полученные зависимости $\ln K_a = f(1/T)$ для различных РЗЭ изображаются прямыми, соответствующие уравнения приведены в таблице 5. Используя полученные зависимости, оценили величины тепловых эффектов реакций комплексообразования. Зависимость энтальпии по ряду РЗЭ приведена на рисунке 6.

Таблица 5
Тепловые эффекты реакций комплексообразования

Ln	уравнение	r	-ΔH, кДж
La	$y = 1,608 + 1,211x$	0,977	10,1
Nd	$y = 0,340 + 1,831x$	0,984	15,2
Sm	$y = 0,826 + 1,626x$	0,981	13,5
Eu	$y = 1,496 + 1,455x$	0,976	12,1
Gd	$y = -1,598 + 2,613x$	0,992	21,7
Tb	$y = -4,042 + 3,054x$	0,998	25,4
Dy	$y = -9,308 + 4,807x$	0,994	39,9
Ho	$y = -3,212 + 2,920x$	0,991	24,3
Er	$y = -10,461 + 5,115x$	0,989	42,5
Yb	$y = -1,281 + 2,205x$	0,971	18,3
Lu	$y = -4,893 + 3,350x$	0,999	27,8

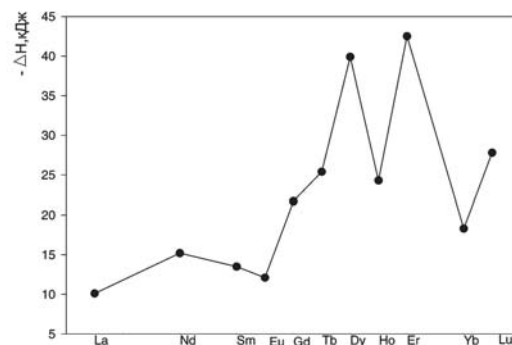


Рис. 6. Зависимость величины энтальпии реакции комплексообразования от природы комплексообразователя

Изменение энтропии реакций рассчитали из уравнения Гиббса:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

Зависимость ΔS_{298}° от порядкового номера РЗЭ приведена на рисунке 7.

В процессе комплексообразования проявляется компенсационный эффект, хотя и искаженный в иттриевой подгруппе. Величина ΔG_{298}° процесса комплексообразования по ряду РЗЭ составляет ~ -16 кДж, в ее изменении также наблюдаются периодические изменения в иттриевой и цериевой подгруппах. Компенсирующее действие энтальпии и энтропии, вероятно, связано с изменениями ковалентности связи металл-лиганд и вида координации лигандов в комплексах по ряду РЗЭ.

Таким образом, в результате исследований показано, что редкоземельные элементы с 2,2'-дипиридиллом в этилацетате образуют комплексные соединения состава 1:1. Устойчивость комплексов невысока. В ряду редкоземельных элементов наблюдается дополнительная периодичность в изменении термодинамических параметров процесса комплексообразования, особенности изменения параметров по ряду РЗЭ связаны с особенностями электронного строения РЗЭ, вероятно, объясняются изменением степени ковалентности связей в однотипных соединениях лантанидов. Учитывая многовариантность

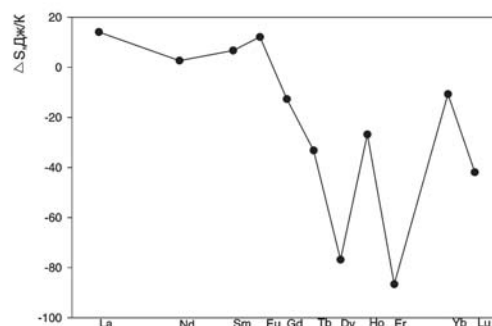


Рис. 7. Зависимость величины энтропии реакции комплексообразования от природы комплексообразователя

координации РЗЭ, а также склонность солей в водно-органических и органических средах к агрегации [2], возможны расхождения в величинах констант устойчивости комплексов, образующихся в растворе при различных соотношениях компонентов [7] и, соответственно, определенных с использованием различных интервалов соотношений Ln(III): 2,2'-Dip при построении зависимости Бенеша-Гильдебранда. Такие отличия, на наш взгляд, обусловлены различной координацией лигандов — бидентатной, бидентатно-мостиковой и другими с образованием цепочечных или сетчатых структур и соответственно различной устойчивостью образующихся комплексов одного состава.

Литература

1. Кавун В.Я., Чернышов Б.Н., Василюк Н.С. Состав и строение аквоацетатных комплексов РЗЭ в ацетоновых и водно-ацетоновых растворах // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. №3.
2. Кавун В.Я. Состав и строение координационной сферы акваацетатных комплексов Eu, Er, Tm и Yb в водно-органических растворителях: Дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 1983.
3. Смагин В.П. Физико-химические свойства полиметилметакрилата, модифицированного солями редкоземельных элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1991.
4. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов. Томск, 1959. Т. 1.
5. Давиденко Н.К., Яцимирский К.Б. Определение расстояний металл-лиганд из положения спектральных

6. Давиденко Н.К., Яцимирский К.Б. Закономерности смещения полос в спектрах ионов лантанидов при комплексообразовании в растворах // Теоретическая и экспериментальная химия. 1970. Т. 6. №5.
7. Смагин В.П., Юдина Е. В. Исследование взаимодействия ионов редкоземельных элементов с 2,2'-дипиридиллом в этилацетате // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. №11.
8. Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицин В.М. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. М., 1990.
9. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. 3-е изд, испр. и доп. М., 1999.